

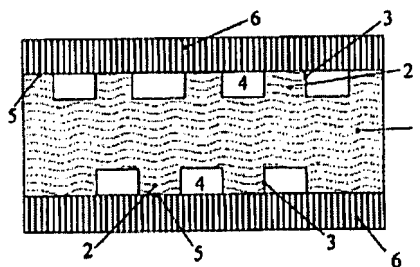
SELECTIVELY COATED BIPOLAR PLATE**Publication number:** DE19547699**Publication date:** 1997-07-24**Inventor:** QUADAKKERS WILLEM J DR (NL)**Applicant:** KERNFORSCHUNGSANLAGE JUELICH (DE)**Classification:****- International:** H01M8/02; H01M8/12; H01M8/02; H01M8/12; (IPC1-7): H01M8/24**- European:** H01M8/02C2**Application number:** DE19951047699 19951220**Priority number(s):** DE19951047699 19951220**Also published as:**

WO9723006 (A3)
WO9723006 (A2)
EP0868759 (A3)
EP0868759 (A2)
EP0868759 (A0)
EP0868759 (B1)
CA2240270 (C)

less <<

Report a data error here**Abstract of DE19547699**

The invention relates to a bipolar plate (1) consisting of a chromium oxide-forming alloy with an electrically insulating, corrosion-reducing layer in the region of the gas guiding surfaces (3). Said layer has a mixed oxide layer on the electrode contact surface (5) to improve the conductivity and reduce the evaporation rate. The invention also relates to a process for producing the bipolar plate in which a chromium oxide-forming alloy is used as the plate material and an electrically insulating, corrosion-reducing surface coating is applied in the region of the gas guiding surfaces. The surface is then electrochemically coated with metals from which is formed an oxide layer of high conductivity and low evaporation rate in comparison with the chromium oxide-forming alloy when used in the fuel cell. The invention also relates to a plate consisting of a chromium oxide-forming alloy with cobalt, nickel or iron enrichment layers in the region of the electrode contact surface.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



E4

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 195 47 699 C 2

⑤① Int. Cl. 7:
H 01 M 8/24

- ②① Aktenzeichen: 195 47 699-9-45
②② Anmeldetag: 20. 12. 1995
④③ Offenlegungstag: 24. 7. 1997
④⑤ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 13. 1. 2000

DE 195 47 699 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

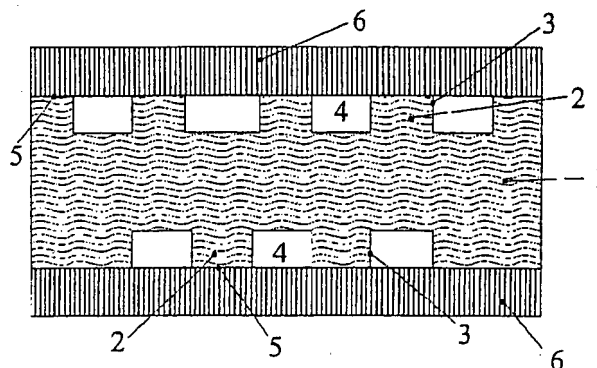
⑦③ Patentinhaber:
Forschungszentrum Jülich GmbH, 52428 Jülich, DE

⑦② Erfinder:
Quadackers, Willem J., Dr., Wijnandsrade, NL

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
DE 44 22 624 A1
EP 04 10 661 A1

⑤④ Bipolare Platte mit selektiver Beschichtung

⑤⑦ Bipolare Platte aus einer chromoxidbildenden Legierung mit einer im Bereich der Gasleitflächen angeordneten, aus Al_2O_3 bestehenden Schicht, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erhöhung der Leitfähigkeit und zur Verminderung der Chrom-Abdampftrate auf einer Elektroden-Kontaktfläche (5) eine Nickel, Cobalt oder Eisen enthaltene Mischoxidschicht angeordnet ist.



DE 195 47 699 C 2

Die Erfindung bezieht sich auf eine, aus einer chromoxidbildenden Legierung bestehenden, bipolare Platte einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle mit einer Korrosionseffekte vermindern Schicht im Bereich der Gasleitflächen sowie auf ein Herstellungsverfahren für diese Platte. Eine derartige bipolare Platte sowie ein Herstellungsverfahren sind aus DE 44 10 711 C1 bekannt.

Eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle (Solid Oxide Fuel Cell - SOFC) ermöglicht eine direkte Umwandlung von chemischer in elektrische Energie. Der Brennstoff (H_2 , CH_4 , CO etc.) wird von einem Oxidationsmittel (O_2 , Luft) durch einen sauerstoffleitenden Feststoffelektrolyten (Y-stabilisiertes ZrO_2) getrennt. Bei einer Betriebstemperatur der Zelle von etwa $950^\circ C$ werden Sauerstoffionen von der Kathodenseite durch den Elektrolyten geleitet, die an der Anode mit dem Brennstoff reagieren. Wegen des Ladungsausgleichs fließt ein Elektronenstrom in gleicher Richtung.

Damit die genannten Reaktionen mit genügend hohen Umsätzen ablaufen können, muß der Elektrolyt mit porösen, katalytisch wirkenden Elektrodenmaterialien beschichtet sein. Im allgemeinen besteht die Anode (Brennstoffseite) aus einem Ni/ZrO_2 -Cermet, die Kathode (Sauerstoffseite) aus $LaMn$ -Perowskit.

Die Spannung, die an einer Einzelzelle abgegriffen werden kann, ist recht niedrig (kleiner 1 V). Um die SOFC-Technik für die Stromerzeugung nutzen zu können, müssen daher mehrere Zellen zusammengeschaltet werden. Daher ist noch eine weitere Zellkomponente nötig, nämlich die bipolare Platte, die auch Interkonnektor genannt wird. Im Gegensatz zum Elektrolyten und den Elektroden, die größenordnungsmäßig 100 µm dick sind, ist die bipolare Platte bei den heute diskutierten SOFC-Flachzellen-Konzepten einige Millimeter dick und bildet dabei nicht nur das gaszuleitende Verbindungsglied zwischen den Einzelzellen, sondern auch die tragende Komponente der Zelle (EP 0338 823 A1).

Bei Betriebstemperaturen bis größenordnungsmäßig $1000^\circ C$ muß die bipolare Platte daher folgende Eigenschaften besitzen: ausreichende mechanische Festigkeit, Gasdichtigkeit, einfache (kostengünstige) Herstellbarkeit, thermische Ausdehnung, die den keramischen Elektrodenmaterialien ähnelt, gute elektrische Leitfähigkeit, Korrosionsbeständigkeit in dem oxidierenden Gas (Luft) und dem Brennstoff (H_2O/H_2) und Kompatibilität mit den Elektrodenmaterialien.

Zur Zeit werden zwei Werkstoffgruppen als Bipolarplattenmaterial diskutiert: Keramiken auf $LaCrO_3$ -Basis sowie metallische Hochtemperatur-Werkstoffe. Letztere werden neuerdings wegen besserer Zähigkeit, besserer elektrischer Leitfähigkeit und leichterer Bearbeitbarkeit favorisiert. Aufgrund der geforderten Heißgas Korrosionsbeständigkeit kommen nur Cr_2O_3 - oder Al_2O_3 bildende Hochtemperatur-Werkstoffe in Frage. Dabei scheiden Legierungen auf $NiCr$ - oder $FeNiCr$ -Basis wegen des zu hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten ($\approx 20 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ im Vergleich zu $\approx 10 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ für Elektrolyt/Elektroden) nach dem heutigen Kenntnisstand im allgemeinen aus.

Generell kann gesagt werden, daß Al_2O_3 bildende Legierungen mit sehr langsamem Schichtwachstum zwar eine bessere Korrosionsbeständigkeit als Cr_2O_3 bildende Legierungen zeigen, jedoch treten durch die Al_2O_3 -Bildung Probleme wegen der Erhöhung des Übergangswiderstandes an den Kontaktstellen zwischen bipolarer Platte und Elektrode auf. Daher sind chromoxidbildende Legierungen als Werkstoff für bipolare Platten vorgesehen und zwar vor allem Legierungen auf Cr - oder $FeCr$ -Basis. Sie haben den zusätzlichen Vorteil eines geringen Wärmeausdehnungskoeffizien-

ten. Jedoch verhalten sich die relativ rasch bildenden, dicken Oxidschichten mechanisch instabil. Sie platzen ab und können so den Gasfluß in den Gaskanälen bei Langzeitbetrieb beeinträchtigen. Außerdem besitzen die nach langen Zeiten gebildeten, dicken Cr_2O_3 -Schichten eine geringe elektrische Leitfähigkeit und bilden bei hohem Sauerstoffdruck (wie er auf der Kathodenseite herrscht) flüchtige Chromoxide oder -hydroxide, die die Kathode oder die Kathode/Elektrolyt-Grenzfläche "vergiften".

Zur Lösung des Problems der sich bildenden, mechanisch instabilen Oxidschichten ist gemäß DE 44 10 711 C1 vorgesehen, als Bipolarplattenmaterial eine chromoxidbildende Legierung vorzusehen. Die Legierung ist im Bereich der Gasleitflächen mit einer aus Aluminium bestehenden Schutzschicht versehen. Die Aluminiumschicht bildet bei den in der Brennstoffzelle herrschenden hohen Temperaturen auf seiner Oberfläche eine Al_2O_3 -Schicht um. Die Al_2O_3 -Schicht setzt Korrosionseffekte herab.

Nachteilhafte Auswirkungen sich bildender Chromoxidschichten im Bereich der Kontaktflächen zwischen Elektroden und bipolarer Platte müssen jedoch bei dieser bipolaren Platte unverändert hingenommen werden.

Aus DE 42 42 570 A1 ist bekannt, neben den genannten $FeCr$ - und Cr -Basislegierungen als Werkstoff für Festoxid-Brennstoffzellen eine Mischung aus $CrNi$ -Legierung und 50 bis 85 Gew.-% (bezogen auf die Mischung) Oxidkeramik einzusetzen, die insbesondere aus Siliciumoxid oder Aluminiumoxid besteht und zur Einstellung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten dienen soll. Spezielle Ausführungsdetails und deren mögliche Verhaltensweisen als bipolare Platte sind der Druckschrift jedoch nicht zu entnehmen.

Auch bei dieser bipolaren Platte ist zu erwarten, daß Chromoxidschichten mit oben genannten Problemen entstehen werden.

Ferner ist aus EP 04 10 166 A1 ein Bauteil zur Stromführung für Hochtemperatur-Brennstoffzellen bekannt, mit einer nichtoxidierbaren metallischen Hülle aus Au , Pd oder Pt , die eine hohe Leitfähigkeit aufweist und keine Verluste durch Abdampfung aufweist.

In DE 44 22 624 A1 wird ein Verfahren zum Schutz von chromhaltigen Körpern beschrieben, bei dem eine Schutzschicht aus einem oxidischen Chromat aufgebracht wird.

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung einer bipolaren Platte nebst Herstellungsverfahren, die oxidationsbeständig ist, eine gute Leitfähigkeit an der Grenzfläche zur Elektrode und eine geringe Abdampftrate von flüchtigem Chromoxid/hydroxid aufweist.

Gelöst wird die Aufgabe durch eine bipolare Platte sowie durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Haupt- bzw. Nebenanspruchs.

Elektroden-Kontaktfläche ist die Grenzfläche zwischen bipolarer Platte und Elektrode.

Eine Mischoxidschicht zur Erhöhung der Leitfähigkeit sowie Verringerung der Abdampftrate wird z. B. durch Aufbringen einer dünnen Schicht aus einem Metall oder aus Metalloxiden erreicht, die bei Hochtemperatur-Einsatz mit Cr oder/und Cr_2O_3 an der Oxid/Gas-Grenzfläche ein Mischoxid (z. B. von Spineltyp) bildet. Dieses Mischoxid muß eine geringere Abdampftrate als Cr_2O_3 aufweisen und außerdem durch Einbau der Metallionen in das Cr_2O_3 dessen elektrische Leitfähigkeit erhöhen.

Hierfür geeignete Metalle oder deren Oxide sind z. B. Ni , Co oder Fe , wobei der Einfluß von Ni auf die elektrische Leitfähigkeit von Cr_2O_3 am größten ist. Die Metalle oder deren Oxide können z. B. durch übliche PVD oder CVD-Verfahren aufgebracht werden. Ein kostengünstiges Verfahren für die Metalle ist außerdem eine galvanische bzw. elektrolitische Abscheidung.

Zur Herstellung einer bipolare Platte wird eine entsprechende chromoxidbildende Legierung gemäß DE 44 10 711 C1 derart beschichtet, daß eine Oberflächenbeschichtung im Bereich der Gasleitflächen durchgeführt wird, die elektrisch isoliert sowie Korrosionseffekte vermindert.

Eine derartige Beschichtung kann beispielsweise in Form einer Al_2O_3 -Oberflächenbeschichtung im Bereich der Gasleitflächen erfolgen.

Zu diesem Zweck wird beispielsweise die Oberfläche der bipolaren Platte mit Aluminium angereichert. Bei Temperaturen von z. B. 1000°C wird die angereicherte Schicht voroxidiert, so daß sich auf der gesamten Oberfläche Al_2O_3 bildet. Die Oxidschicht und die Al-angereicherte Zone wird von den Stegoberflächen der bipolaren Platte (d. h. von den Kontaktflächen mit den Elektroden) durch einen konventionellen Schleifvorgang entfernt.

Die Schichtdicke sollte einige Mikrometer betragen. Geeignet ist insbesondere eine Schichtdicke von 1 bis 3 μm .

Anschließend wird eine elektrochemische Beschichtung der Oberfläche mit Metallen vorgenommen, aus denen sich eine Oxidschicht mit höherer Leitfähigkeit und geringerer Abdampftrate im Vergleich zur chromoxidbildenden Legierung bei Einsatz in der Brennstoffzelle bildet. Es wird durch ein elektrochemisches Verfahren beschichtet, damit keine Beschichtung im Bereich der Gasleitflächen mehr erfolgt. Diesen Zweck erfüllt beispielsweise eine galvanische Beschichtung. Geeignete Metalle sind z. B. Nickel, Cobalt oder Eisen.

Vorzugsweise wird eine dünne Schicht von z. B. ca. 1–10 μm , insbesondere 1–3 μm elektrochemisch abgeschieden. Da auf den Gaskanalwänden eine Schicht mit elektrisch isolierenden Eigenschaften vorliegt, wird an diesen Stellen keine metallische Abscheidung auftreten. Die Abscheidung geschieht nur auf den Teilen der bipolaren Platte, die metallisch blank sind, also wie erwünscht auf den Stegoberflächen (Kontaktstellen mit den Elektroden).

Mittels des Verfahrens wird so eine selektiv beschichtete bipolare Platte hergestellt, die aus einer chromoxidbildenden Legierung besteht. Diese weist im Bereich der Gasleitflächen eine Schutzschicht auf, die Korrosionseffekte vermindert und ein elektrischer Isolator ist. Es handelt sich z. B. um eine dünne Al_2O_3 -Schicht. Im übrigen ist sie mit einer Metallschicht an der Elektrodenkontaktfläche überzogen. Als Metalle kommen insbesondere Fe, Ni oder Co in Betracht, da diese die physikalischen Eigenschaften des Cr_2O_3 in gewünschter Weise modifizieren.

Als Bipolarplattenmaterialien eignen sich Chrom-, NiCr-FeCr-, Chrom-Nickel-Legierungen. Bevorzugt werden jedoch Chrom- oder Eisen-Chrom-Legierungen verwendet. Eine aus z. B. Aluminium bestehende Anreicherungsschicht auf den Gaskanalwänden sollte eine Dicke zwischen 20 und 200 μm , insbesondere 50 bis 100 μm , aufweisen. Die metallische Schicht auf den Stegoberflächen sollte 1–10 μm , insbesondere 1–3 μm betragen.

Es zeigen:

Fig. 1 Schnitt durch eine zwischen Anode und Kathode angeordnete bipolare Platte;

Fig. 2 Ausschnitt einer bipolaren Platte und die einzelnen Schritte bei der selektiven Beschichtung.

Fig. 1 zeigt die bipolare Platte 1 aus einer chromoxidbildenden Legierung, und zwar für $T \geq 900^\circ\text{C}$ eine Cr-Basis-Legierung oder für $T \leq 900^\circ\text{C}$ einen ferritischen Stahl mit 12–35 Gew.-% Cr. Die typische Form (Platte von einigen Millimetern Dicke mit Gaskanälen) kann nach herkömmlicher Art durch zerspanende Bearbeitung eines Blechmaterials hergestellt werden oder mittels einer endkonturnahen Fertigung (near-net-shape Verfahren) nach pul-

vermetallurgischen Methoden (MIM, WPP). Die Stege 2 der Platte 1, die die Seitenwände 3 der Gaskanäle 4 bilden, werden zunächst geringfügig höher gefertigt, als in der Endform gewünscht ist (Fig. 2a), um der abschließenden Abtragung von Al-Anreicherungs- 7 und Oxidschichten 8 auf den Kontaktflächen 5 zwischen bipolarer Platte 1 mit den Elektroden 6 (Stirnflächen) Rechnung zu tragen.

Die so vorgefertigte bipolare Platte wird einem konventionellen Alitierungsvorgang unterzogen. Dazu wird die Platte in einem Pulvergemisch aus einem Inertmaterial (z. B. Al_2O_3 , 90 Gew.-%), einem Chlorid/Fluorid-Aktivator (z. B. NaCl oder NH_4Cl , 5 Gew.-%) und Al-Pulver (5 Gew.-%) bei erhöhter Temperatur (600 – 1300°C) unter Schutzgasatmosphäre (z. B. Argon) ausgelagert. Typische Alitierungsbedingungen wären 3 h bei 1000°C . Dabei entsteht auf der Oberfläche der Platte (Stirnflächen 5 der Stege und Wände 3 der Gaskanäle) eine Al-angereicherte Zone 7 gemäß Fig. 2a. Bei Vorliegen einer Cr-Basis-Legierung bilden sich z. B. intermetallische Phasen vom Typ Cr_5Al_8 oder Cr_4Al_9 . Für die Anreicherung der Oberfläche mit Al können unterschiedliche Alitertechniken oder auch andere Methoden angewandt werden, falls dies aus verfahrenstechnischen Gründen erwünscht wäre, z. B. CVD, PVD oder mechanische Beschichtung.

Nach der Al-Anreicherung erfolgt die in Fig. 2b gezeigte Voroxidation zur Bildung einer dünnen Al_2O_3 -Schicht 8 auf der Oberfläche des Interkonnektors (z. B. durch Oxidation in Luft bei 1000°C für 1 h).

Durch eine einfache großflächige mechanische Bearbeitung (z. B. Schleifen) wird die Al_2O_3 -Schicht 8 und die Al-angereicherte Schicht 7 von den Stirnflächen 5 der Stege 2 entfernt, deren anfängliche Überdimensionierung der Dicke des abzuschleifenden Materials gerecht wird, die größer sein soll als die Dicke der Al_2O_3 -Schicht 8 plus die Eindringtiefe des Aluminiums in der Al-angereicherten Zone 7 (siehe Fig. 2c).

Dann erfolgt eine Beschichtung (Schichtdicke 1–10 insbesondere 1–3 μm) mit Ni, Fe oder Co durch ein elektrochemisches Verfahren (z. B. galvanische Abscheidung). Durch die vorhandene Al_2O_3 -Schicht auf den Gaskanalwänden wird hier kein Metall abgeschieden. Die Abscheidung geschieht, wie gewünscht, nur auf den Stegoberflächen 5, d. h. an den Grenzflächen des Interkonnektors mit den Elektroden (vergleiche Fig. 2d).

Somit wird erreicht, daß die bipolare Platte in der Endkontur auf den Stirnflächen 5 der Stege 2 eine dünne Schicht 9 aus Metall (Ni, Fe, Co) auf dem Grundmaterial (z. B. Cr-Basis- oder ferritischer FeCr-Legierung) aufweist, während auf den "Wänden" der Gaskanäle eine aluminiumreiche Schicht 7, bedeckt mit einer dünnen Al_2O_3 -Schicht 8 vorliegt.

Bei Betriebsbedingungen (etwa 950°C in Luft/ O_2 bzw. in $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ oder in anderen Brennstoffgemischen) bildet die so hergestellte bipolare Platte auf der Oberfläche 5 der Stege 2 (d. h. an den Kontaktstellen mit den Elektroden) die gewünschte Schicht auf Cr_2O_3 -Basis, die mit Fe, Ni oder Co dotiert und an den Grenzflächen zum Gas mit einem Mischoxid (z. B. CrNi-, Cr/Co- oder Cr/Fe-Spinell) bedeckt ist, während auf den Wänden der Gaskanäle Al_2O_3 weiter aufwächst.

Patentansprüche

1. Bipolare Platte aus einer chromoxidbildenden Legierung mit einer im Bereich der Gasleitflächen angeordneten, aus Al_2O_3 bestehenden Schicht, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erhöhung der Leitfähigkeit und zur Verminderung der Chrom-Abdampftrate auf einer

Elektroden-Kontaktfläche (5) eine Nickel, Cobalt oder Eisen enthaltene Mischoxidschicht angeordnet ist.

2. Verfahren zur Herstellung einer bipolaren Platte aus einer chromoxidbildenden Legierung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Bereich der Elektroden-Kontaktfläche (5) Metalle, insbesondere Nickel, Cobalt oder Eisen, die beim Einsatz in der Brennstoffzelle eine Mischoxidschicht bilden, elektrochemisch abgeschieden werden.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

10

15

20

25

30

35

40

45

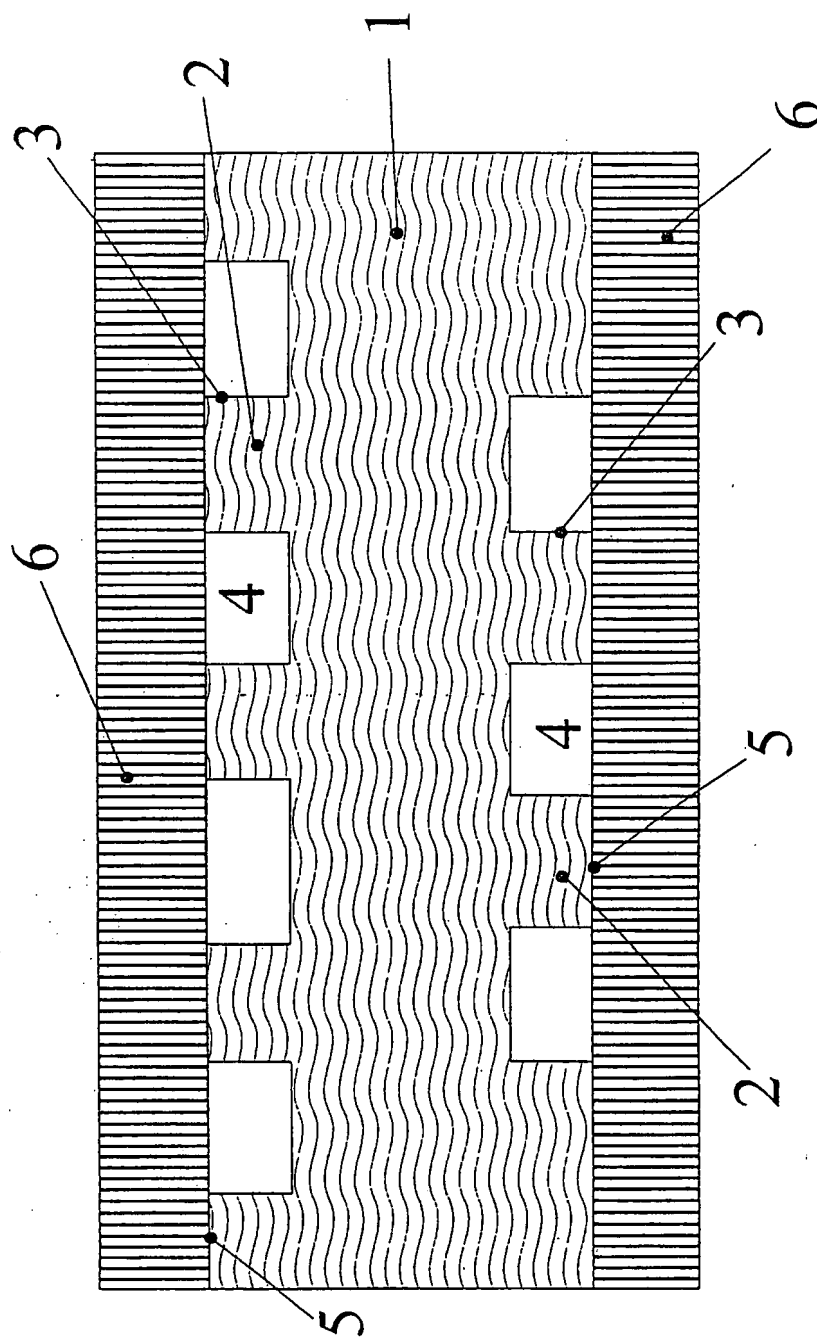
50

55

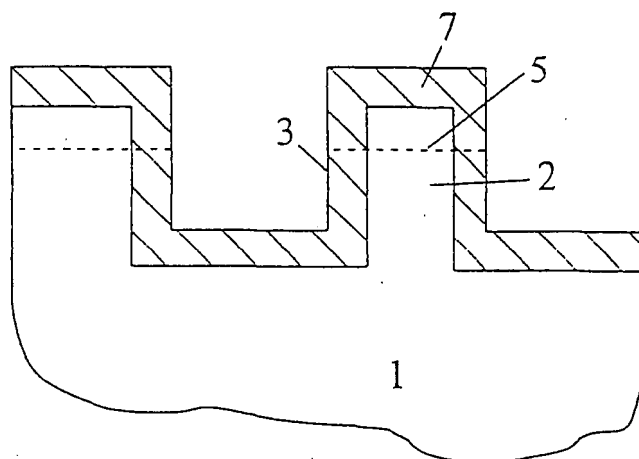
60

65

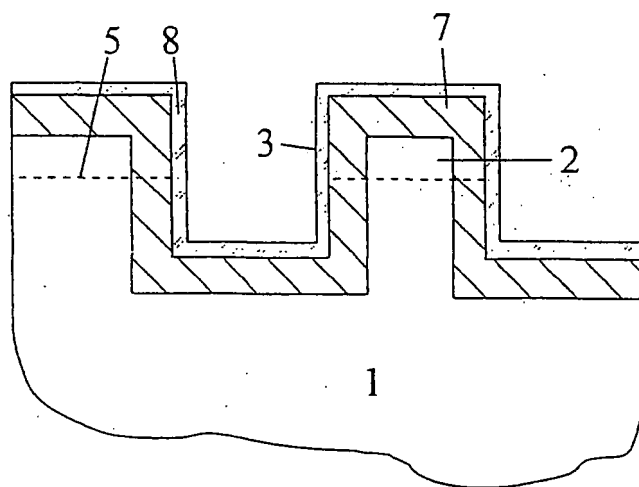
- Leerseite -



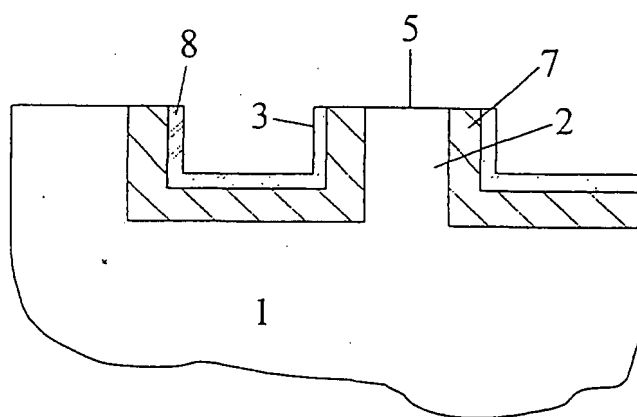
Figur 1



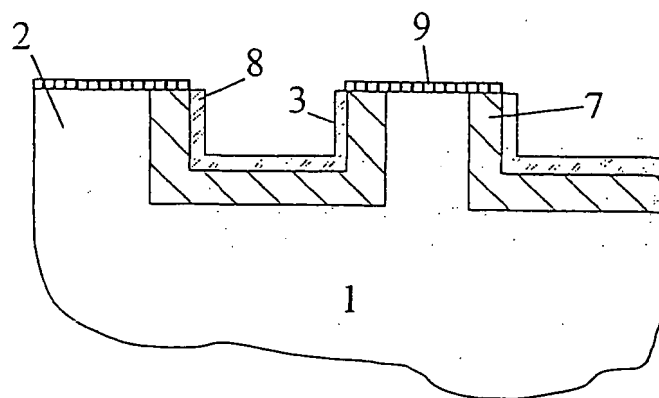
Figur 2a



Figur 2b



Figur 2c



Figur 2d